

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 4 月 22 日 (22.04.2004)

PCT

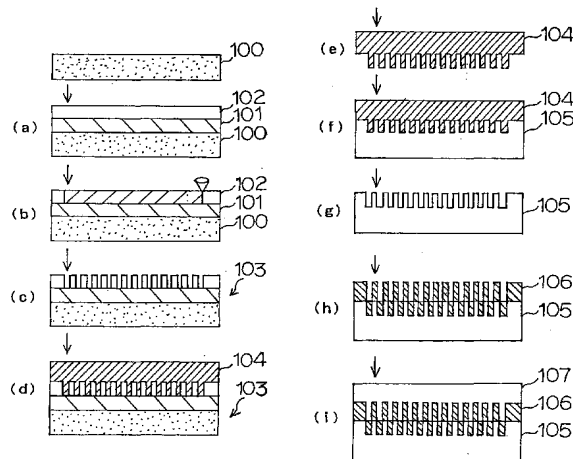
(10) 国際公開番号
WO 2004/034391 A1

- (51) 国際特許分類: G11B 7/26, G03F 7/004 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012236 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 河内山 彰 (KOUCHIYAMA, Akira) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区 北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 荒谷 勝久 (ARATANI, Katsuhisa) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都 品川区 北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).
(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 25 日 (25.09.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願 2002-297892 2002 年 10 月 10 日 (10.10.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都 品川区 北品川 6 丁目 7 番 35 号 Tokyo (JP). (74) 代理人: 中村 友之 (NAKAMURA, Tomoyuki); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門 1 丁目 2 番 3 号 虎ノ門第一ビル 9 階 三好内外特許事務所内 Tokyo (JP).
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF PRODUCING OPTICAL DISK-USE ORIGINAL AND METHOD OF PRODUCING OPTICAL DISK

(54) 発明の名称: 光ディスク用原盤の製造方法及び光ディスクの製造方法



(57) Abstract: A method of producing an optical disk-use original and a method of producing an optical disk, capable of realizing the higher storage capacity of an optical disk by using an existing exposure system. The method of producing an optical disk is characterized by using an original formed with a specified uneven pattern that is formed by forming on a substrate a resist layer consisting of a resist material containing the imperfect oxide of a transition metal such as W and Mo, the imperfect oxide having an oxygen content smaller than that of a stoichiometric composition according to a valency capable of being possessed by the transition metal, and then by selectively exposing and developing the resist layer by a laser beam in conformity with a recording signal pattern, the uneven pattern then being transferred onto the optical disk.

(57) 要約: 既存の露光装置を利用して光ディスクのさらなる高記憶容量化を実現することができる光ディスク用原盤の製造方法及び光ディスクの製造方法である。WやMoのような遷移金属の不完全酸化物を含み、該不完全酸化物は、酸素の含有量が前記遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成の酸素含有量より小さいものであるようなレジスト材料よりなるレジスト層を基板上に成膜した後、該レジスト層をレーザ光により記録用信号パターンに対応させて選択的に露光し、現像して所定の凹凸パターンが

[続葉有]

WO 2004/034391 A1



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明細書

光ディスク用原盤の製造方法及び光ディスクの製造方法

5 技術分野

本発明は、高精度の光ディスク用原盤の製造方法、及びその原盤を用いた光ディスクの製造方法に関する。

背景技術

- 10 従来、各種情報を記録保存する記録媒体の開発は目覚しく、とくに、小型の記録媒体に関しては磁気記録媒体から光記録媒体への記録方式の移行とともにMB（Mega Byte）オーダーからGB（Giga Byte）オーダーへの記録容量の増大が進んでいる。

- 15 近年では、光記録媒体の中でも、コンパクトディスク（CD）（登録商標）から光ディスクへの移行が進み、直径12cmの読み取り専用光ディスク（DVD-ROM）の片面に4.7GBの情報容量を有するものが登場している。これにより、カラー標準方式（NTSC）の2時間分の映像記録が可能である。

- 20 しかしながら、近年の情報通信及び画像処理技術の急速な発展に伴い、上述したような光ディスクにおいても、現在の数倍にも及ぶ記録容量の向上を達成することが課題とされている。例えば、デジタルビデオディスクの延長線上にある次世代光ディスクにおいては、直径12cmの光ディスクの片面に25GBの情報容量を持たせることが要求されている。これは、デジタルハイビジョン方式の2時間分の映像記録を可能とする
- 25 レベルである。

上記光ディスクは、ポリカーボネート等の光学的に透明な基板の一主面上に情報信号を示すピットやグループ等の微細な凹凸パターンが形成され、その上にアルミニウム等の金属薄膜からなる反射膜が形成され、さらにその反射膜上に保護膜が形成された構造を有している。

5 このような構造の記録媒体では、上記凹凸パターンをより微細化させることによって記録密度を増大させ、ひいては記録容量の増大を図ることが可能である。ここで、この光ディスクの凹凸パターンの微細化に關与する光ディスクの製造工程について第10図を参照しながら以下に説明する。

10 まず、基板90の上に、レジスト層91を均一に形成する（第10図（a））。

ついで、レジスト層91に信号パターンに対応した選択的な露光を施し感光させ（第10図（b））、レジスト層91を現像することによって所定の凹凸パターンが形成された原盤92を得る（第10図（c））。

15 この原盤の作製に関して、従来から行なわれている方法の一例を以下に示す。

基板として表面を十分に平滑にしたガラス基板を用い、その基板を回転基台に載置し、ガラス基板を所定の回転数で回転させた状態で、感光性のフォトレジスト（有機レジスト）をガラス基板上に供給して塗布する。次に、ガラス基板を回転させてフォトレジストを延伸し、全面的にスピコートしてレジスト層を形成する。次に、記録用レーザ光によりフォトレジストを所定のパターンに露光し、情報信号に対応した潜像を形成する。次に、これを現像液で現像し、露光部又は未露光部を除去する。これにより、ガラス基板上に、フォトレジストの所定の凹凸パターンが形成されてなるレジスト原盤が得られる。

20

25

つぎに、電鍍法によってレジスト原盤 9 2 の凹凸パターン面上に金属ニッケル膜を析出させ（第 1 0 図（d））、これをレジスト原盤 9 2 から剥離させた後に所定の加工を施し、レジスト原盤 9 2 の凹凸パターンが転写された成型用スタンプ 9 3 を得る（第 1 0 図（e））。

- 5 その成型用スタンプ 9 3 を用いて射出成型法によって熱可塑性樹脂であるポリカーボネートからなる樹脂製ディスク基板 9 4 を成形する（第 1 0 図（f））。ついで、スタンプを剥離し（第 1 0 図（g））、その樹脂製ディスク基板 9 4 の凹凸面に A 1 合金の反射膜 9 5 （第 1 0 図（h））と保護膜 9 6 とを成膜することにより光ディスクを得る（第 1 0 図（i））。

- 10 このように光ディスクの微細凹凸パターンは、微細凹凸パターンが高精度に形成されたスタンプを用いて、基板上に忠実に且つ即座に当該パターンを複製するプロセスを経ることにより作製されるものであり、さらにさかのばれば、レジスト層にレーザ光による露光を行って潜像を形成する、いわゆるカッティングにより如何に微細な凹凸パターンを形成できるかによって決定される。

- 15 例えば、先に述べた情報容量 4 . 7 G B の読み取り専用 D V D （D V D - R O M）においては、スタンプ上に最短ピット長 0 . 4 μ m、トラックピッチ 0 . 7 4 μ m のピット列がスパイラル状に形成されるようにカッティングが施されている。そのカッティングには、波長 4 1 3 n m のレーザと、開口数 N A として 0 . 9 0 前後（例えば 0 . 9 5）の対物レンズとが用いられている。

- 20 ところで、光源の波長を λ (μ m) とし、対物レンズの開口数を N A とすると、露光される最短ピット長 P (μ m) は、以下の式（1）で表される。なお、K は比例定数である。

$$P = K \cdot \lambda / NA \quad \cdots (1)$$

ここで、光源の波長 λ 、対物レンズの開口数 NA は光源となるレーザ装置の仕様によって決まる項目であり、比例定数 K はレーザ装置とレジスト原盤との組み合わせで決まる項目である。

前記情報容量 4.7 GB の光ディスクを作製する場合には、波長 0.413 μm 、開口数 NA を 0.90、最短ピット長が 0.40 μm であるため、上記式 (1) より比例定数 $K = 0.87$ となる。

これに対して、上記 2.5 GB の光ディスクの要求に応えるためには、最短ピット長を 0.17 μm 、トラックピッチを 0.32 μm 程度にまで微細化する必要がある。

10 一般的には、先に述べた凹凸パターンの微細化（極微細ピットの形成）は、レーザ波長の短波長化によって達成することが有効とされる。すなわち、片面 2.5 GB の高密度光ディスクに要求される最短ピット長 0.17 μm 程度を得るためには、比例定数は $K = 0.87$ とし、開口数 $NA = 0.95$ とした場合、レーザ波長として $\lambda = 0.18 \mu\text{m}$ の
15 光源が必要となる。

ここで必要となる波長 0.18 μm は、次世代半導体リソグラフィ用の光源として開発されている波長 193 nm の ArF レーザよりも短波長である。このような短波長を実現する露光装置は、光源となるレーザのみならずレンズ等の光学部品についても特殊なものが必要となり、非常に高価なものとなる。すなわち、露光波長 λ の短波長化と対物レンズの開口数 NA の大口径化とによって光学的な解像度を上げて極微細加工に対応する手法は、微細化の進展に伴って既存の露光装置が使用できなくなる代わりに高価な露光装置を導入せざるを得ないために、安価なデバイス供給達成には極めて不向きである。したがって、露光装置におけるレーザ装置の高機能化による光ディスクの記憶容量の増大には限界
25 があった。

また、現在では、例えばノボラック系レジスト、化学増幅レジスト等の有機レジストと、露光源として紫外線とを組み合わせた露光方法が一般的に広く行われている。有機レジストは、汎用性がありフォトリソグラフィの分野で広く用いられているものであるが、分子量が高いことに
5 起因して露光部と未露光部との境界部のパターンが不明瞭となり、25 GBレベルの高容量の光ディスクに対応する微細加工には精度面で問題があった。

これに対して、無機レジスト、特にアモルファス無機レジストは、最小構造単位が原子レベルのサイズであるため、露光部と未露光部との境界部で明瞭なパターンが得られ、有機レジストに比較して高精度の微細加工が可能であり、高容量の光ディスクへの適用が有望と考えられている。これには、 MoO_3 や WO_3 等をレジスト材料として用い、露光源としてイオンビームを用いた微細加工例がある（例えば、Nobuyoshi Koshida, Kazuyoshi Yoshida, Shinichi Watanuki, Masanori
10 Komuro and Nobufumi Atoda : “50-nm Metal Line Fabrication by Focused Ion Beam and Oxide Resists “, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 30 (1991) pp3246 を参照。)。また、 SiO_2 をレジスト材料として用い、露光源として電子ビームを用いる加工例がある（例えば、Sucheta M. Gorwadkar, Toshimi Wada, Satoshi
15 Hiraichi, Hiroshi Hiroshima, Kenichi Ishii and Masanori Komuro : “ $\text{SiO}_2/\text{c-Si}$ Bilayer Electron-Beam Resist Process for Nano-Fabrication” , Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35 (1996)pp6673 を参照。)。さらに、カルコゲナイドガラスをレジスト材料として用い、露光源として波長476 nm及び波長532 nmの
20 レーザ並びに水銀キセノンランプからの紫外光を用いる方法も検討されている（例えば、S. A. Kostyukevych : “Investifations and

modelling of physical processes in inorganic resists for the use in UV and laser lithography “, SPIE Vol.3424 (1998) pp20 を参照。) 。

しかしながら、露光源としてイオンビームや電子ビームを用いる場合
5 には上述のように多種類の無機レジスト材料を組み合わせることができ、
電子線又はイオンビームを細く収束することによって凹凸パターンの微
細化も可能であるが、電子線及びイオンビーム照射源を搭載する装置は
構造として複雑で、かつ極めて高価であるため、安価な光ディスク供給
には不向きである。

10 その点では既存の露光装置に搭載されているレーザ装置などの光、す
なわち紫外線又は可視光が利用できることが望ましいが、無機レジスト
材料の中で紫外線又は可視光でカッティング可能な材料は限られており、
これまで報告がある中ではカルコゲナイド材料のみである。これは、カ
ルコゲナイド材料以外の無機レジスト材料においては紫外線又は可視光
15 は透過してしまい、光エネルギーの吸収が著しく少なく実用的でないた
めである。

既存の露光装置とカルコゲナイド材料との組み合わせは経済的な面では
実用的な組み合わせではあるが、カルコゲナイド材料は Ag_2S_3 、 Ag
- As_2S_3 、 Ag_2Se - $GeSe$ 等の人体に有害な材料を含むという
20 問題点があり、工業生産の観点からその使用は困難である。

以上のように、これまでのところ既存の露光装置による高記録容量の
光ディスクの製造は実現されていない。

本発明は、このような従来の問題点を解決するために提案されたもの
であり、電子ビームやイオンビーム等の高価な照射装置を用いることな
く、高精度の微細加工を実現する安全なレジスト材料を用い、既存の露
25 光装置を利用して光ディスクのさらなる高記憶容量化を実現することが

可能な光ディスク用原盤の製造方法及び光ディスクの製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

- 5 先に述べたように、 MoO_3 や WO_3 等の遷移金属の完全酸化物は従来から電子ビームやイオンビーム用のレジスト材料として用いられているが、これらは紫外線又は可視光に対して透明であり吸収が著しく小さいので、紫外線又は可視光を露光源とする微細加工が困難である。

- これに対して、本発明者らは検討の結果、遷移金属酸化物の化学量論組成から僅かでも酸素含有量がずれるとこの酸化物の紫外線又は可視光
10 に対する吸収が突然大きくなるとともに、紫外線又は可視光を吸収することによりその化学的性質が変化し、レジスト材料及び光ディスク用原盤の製造方法への応用が可能であることを見出した。すなわち、これにより上記式（１）において比例定数 K が改善され、最短ピット長 P の低減を達成できる。
15

- 本発明に係る光ディスク用原盤の製造方法は上述の知見に基づいて考案されたものであり、遷移金属の不完全酸化物を含み、該不完全酸化物は、酸素の含有量が前記遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成の酸素含有量より小さいものであるようなレジスト材料よりなるレジスト層を基板上に成膜した後、該レジスト層を記録用信号パターンに対応
20 させて選択的に露光し、現像して所定の凹凸パターンを形成することを特徴とする。

- また、本発明に係る光ディスクの製造方法は、遷移金属の不完全酸化物を含み、該不完全酸化物は、酸素の含有量が前記遷移金属のとりうる
25 価数に応じた化学量論組成の酸素含有量より小さいものであるようなレジスト材料よりなるレジスト層を基板上に成膜した後、該レジスト層を

記録用信号パターンに対応させて選択的に露光し、現像して所定の凹凸パターンが形成された原盤を用いて、その凹凸パターンが転写されたディスクを作製することを特徴とする。

- 5 ここでいう遷移金属の不完全酸化物とは、遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成より酸素含有量が少ない方向にずれた化合物のこと、すなわち遷移金属の不完全酸化物における酸素の含有量が、上記遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成の酸素含有量より小さい化合物のことと定義する。

- 10 なお、複数種類の遷移金属を含む場合には、結晶構造のある1種の遷移金属原子の一部が他の遷移金属原子で置換されたものと考えられるが、これら複数種類の遷移金属がとりうる化学量論組成に対して酸素含有量が不足しているか否かで不完全酸化物かどうかを判断することとする。

- 15 本発明のレジスト材料に用いられる遷移金属の不完全酸化物は、紫外線又は可視光に対する吸収を示すので、電子ビームやイオンビーム等の特殊な露光源を用いることなく露光可能である。また、遷移金属の不完全酸化物は低分子であるために、高分子からなる有機レジストに比べて未露光部と露光部との境界が明瞭となるので、これをレジスト材料として用いることにより、高精度なレジストパターンを得ることができる。

20 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係る光ディスクの製造方法を適用した光ディスクの製造工程図である。

第2図は、本発明を適用した光ディスク用原盤の製造方法に用いられる露光装置を模式的に表す図である。

第3図は、本発明のレジスト材料からなるレジスト層を露光した場合における、露光に用いる光源の照射パワーと、露光部と未露光部とでのエッチング速度の差との関係を示す特性図である。

第4A図乃至第4C図は、露光工程における照射パターンの例を示す特性図である。第4A図及び第4B図は、照射パルスの例であり、第4C図は、連続光の例である。

第5A図乃至第5D図は、2層レジストの工程を示す要部概略断面図である。第5A図は第1のレジスト層及び第2のレジスト層成膜工程であり、第5B図は第1のレジスト層パターンニング工程であり、第5C図は第2のレジスト層エッチング工程であり、第5D図は第1のレジスト層除去工程である。

第6図は、現像後のWの不完全酸化物からなるレジスト層を、SEMにて観察した写真である。

第7図は、現像後のWとMoとの不完全酸化物からなるレジスト層を、SEMにて観察した写真である。

第8図は、実施例2において製造された記録容量25GBの光ディスク表面のピットパターンをSEMにて観察した写真である。

第9A図乃至第9C図は、実施例2において製造された記録容量25GBの光ディスクの信号評価結果を示す図である。

第10図は、従来の光ディスクの製造工程図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る光ディスクの製造方法の一の実施の形態を図面を参照しながら詳細に説明する。

本発明に係る光ディスクの製造方法を適用した製造工程の概要について、第1図に基づいて以下に説明する。

5 5 0 とレジスト層 1 0 2 との間に所定の間層 1 0 1 を形成してもよい。
第 1 図 (a) ではその状態を示している。なお、レジスト層 1 0 2 の膜厚は任意に設定可能であるが、1 0 n m ~ 8 0 n m の範囲内が好ましい。

10 ついで、既存のレーザ装置を備えた露光装置を利用してレジスト層 1 0 2 に信号パターンに対応した選択的な露光を施し感光させる (レジスト層露光工程、第 1 図 (b))。さらに、レジスト層 1 0 2 を現像することによって所定の凹凸パターンが形成された原盤 1 0 3 を得る (レジスト層現像工程、第 1 図 (c))。

15 つぎに、電鍍法によって原盤 1 0 3 の凹凸パターン面上に金属ニッケル膜を析出させ (第 1 図 (d))、これを原盤 1 0 3 から剥離させた後に所定の加工を施し、原盤 1 0 3 の凹凸パターンが転写された成型用スタンパ 1 0 4 を得る (第 1 図 (e))。

20 その成型用スタンパ 1 0 4 を用いて射出成型法によって熱可塑性樹脂であるポリカーボネートからなる樹脂製ディスク基板 1 0 5 を成形する (第 1 図 (f))。ついで、スタンパを剥離し (第 1 図 (g))、その樹脂製ディスク基板の凹凸面に A 1 合金などの反射膜 1 0 6 (第 1 図 (h)) と膜厚 0 . 1 m m 程度の保護膜 1 0 7 とを成膜することにより光ディスクを得る (第 1 図 (i))。なお、以上のレジスト原盤から光ディスクを得るまでの工程は従来公知の技術で製造すればよい。

[レジスト材料]

25 上記レジスト層 1 0 2 に適用されるレジスト材料は、遷移金属の不完全酸化物である。ここで、遷移金属の不完全酸化物は、遷移金属のとり

うる価数に応じた化学量論組成より酸素含有量が少ない方向にずれた化合物のこと、すなわち遷移金属の不完全酸化物における酸素の含有量が、上記遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成の酸素含有量より小さい化合物のことと定義する。

- 5 例えば、遷移金属の酸化物として化学式 $M \circ O_3$ を例に挙げて説明する。化学式 $M \circ O_3$ の酸化状態を組成割合 $M \circ_{1-x} O_x$ に換算すると、 $x = 0.75$ の場合が完全酸化物であるのに対して、 $0 < x < 0.75$ で表される場合に化学量論組成より酸素含有量が不足した不完全酸化物であるといえる。
- 10 また、遷移金属では1つの元素が価数の異なる酸化物を形成可能なものがあるが、この場合には、遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成より実際の酸素含有量が不足している場合を本発明の範囲内とする。例えば $M \circ$ は、先に述べた3価の酸化物 ($M \circ O_3$) が最も安定であるが、その他に1価の酸化物 ($M \circ O$) も存在する。この場合には組成割合
- 15 合 $M \circ_{1-x} O_x$ に換算すると、 $0 < x < 0.5$ の範囲内であるとき化学量論組成より酸素含有量が不足した不完全酸化物であるといえる。なお、遷移金属酸化物の価数は、市販の分析装置で分析可能である。

- このような遷移金属の不完全酸化物は、紫外線又は可視光に対して吸収を示し、紫外線又は可視光を照射されることでその化学的性質が変化
- 20 する。この結果、詳細は後に述べるが、無機レジストでありながら現像工程において露光部と未露光部とでエッチング速度に差が生じる、いわゆる選択比が得られる。また、遷移金属の不完全酸化物からなるレジスト材料は、膜材料の微粒子サイズが小さいために未露光部と露光部との境界部のパターンが明瞭なものとなり、分解能を高めることができる。
- 25 ところで、遷移金属の不完全酸化物は、酸化の度合いによってそのレジスト材料としての特性が変化するので、適宜最適な酸化の度合いを選

択する。例えば、遷移金属の完全酸化物の化学量論組成より大幅に酸素含有量が少ない不完全酸化物では、露光工程で大きな照射パワーを要したり、現像処理に長時間を有したりする等の不都合を伴う。このため、遷移金属の完全酸化物の化学量論組成より僅かに酸素含有量が少ない不完全酸化物であることが好ましい。

レジスト材料を構成する具体的な遷移金属としては、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Nb、Cu、Ni、Co、Mo、Ta、W、Zr、Ru、Ag等が挙げられる。この中でも、Mo、W、Cr、Fe、Nbを用いることが好ましく、紫外線又は可視光により大きな化学的変化を得られるといった見地から特にMo、Wを用いることが好ましい。

なお、遷移金属の不完全酸化物としては、1種の遷移金属の不完全酸化物の他に、第2の遷移金属を添加したもの、さらに複数種類の遷移金属を添加したもの、遷移金属以外の他の元素が添加されたもの等のいずれも、本発明の範囲に含まれ、特に複数種の金属元素を含むものが好ましい。

なお、1種の遷移金属の不完全酸化物の他に、第2の遷移金属を添加したもの、さらに3種以上の遷移金属を添加したものの場合、結晶構造のある1種の遷移金属原子の一部が他の遷移金属原子で置換されたものと考えられるが、これら複数種類の遷移金属がとりうる化学量論組成に対して酸素含有量が不足しているか否かで不完全酸化物かどうかを判断することとする。

また、遷移金属以外の他の元素としては、Al、C、B、Si、Ge等のうち少なくとも1種を使用可能である。2種以上の遷移金属を組み合わせることで、あるいは遷移金属以外の他の元素を添加することにより、遷移金属の不完全酸化物の結晶粒が小さくなるので、露光部と

未露光部との境界部がさらに明瞭となり、分解能の大幅な向上が図られる。また、露光感度を改善することができる。

なお、上記レジスト材料は、所定の遷移金属を含んだターゲットを用いた $\text{Ar} + \text{O}_2$ 雰囲気中のスパッタリング法によって作製すればよい。

- 5 例えば、チャンバー内への導入ガスの全流量に対して O_2 を 5 ~ 20 % とし、ガス圧は通常のスパッタリングのガス圧 (1 ~ 10 Pa) とする。

[光ディスク用原盤の製造方法]

次に、上記光ディスクの製造方法の根幹をなす光ディスク用原盤の製造方法の詳細を説明する。

- 10 本発明に係る光ディスク用原盤の製造方法の一の実施の形態として、例えば、上述したように遷移金属の不完全酸化物からなるレジスト材料を基板上に成膜してレジスト層を形成する工程と、レジスト層に選択的に露光して感光される工程と、レジスト層を現像によって所定の凹凸パターンが形成された原盤を製造する工程とからなる。以下に各工程の詳細を説明する。

[レジスト層形成工程]

- 20 先ず、表面が十分に平滑とされた基板上に、遷移金属の不完全酸化物からなるレジスト層を成膜する。具体的な成膜方法としては、例えば遷移金属の単体からなるスパッタターゲットを用いて、アルゴン及び酸素雰囲気中でスパッタリング法により成膜を行う方法が挙げられる。この場合には、真空雰囲気中の酸素ガス濃度を変えることにより、遷移金属の不完全酸化物の酸化度合いを制御できる。2種類以上の遷移金属を含む遷移金属の不完全酸化物をスパッタリング法により成膜する場合には、異なる種類のスパッタターゲット上で基板を常に回転させることにより
- 25 複数種類の遷移金属を混合させる。混合割合は、それぞれのスパッタ投入パワーを変えることにより制御する。

また、先に述べた金属ターゲットを用いた酸素雰囲気中のスパッタリング法その他、予め所望量の酸素を含有する遷移金属の不完全酸化物からなるターゲットを用いて通常のアルゴン雰囲気中でスパッタリングを行うことによって、遷移金属の不完全酸化物からなるレジスト層を同様に成膜できる。

さらに、スパッタリング法その他、蒸着法によっても遷移金属の不完全酸化物からなるレジスト層を容易に成膜可能である。

基板としては、ガラス、ポリカーボネート等のプラスチック、シリコン、アルミナチタンカーバイド、ニッケル等を用いることができる。

レジスト層の膜厚は任意に設定可能であるが、例えば10 nm～80 nmの範囲内とすることができる。

〔レジスト層露光工程〕

次に、レジスト層の成膜が終了した基板（以下、レジスト基板1と称する）を、第2図に示される露光装置のターンテーブル11にレジスト成膜面が上側に配置されるようにセットする。

この露光装置は、レジスト層が露光される例えばレーザ光を発生するビーム発生源12が設けられ、これよりのレーザ光が、コリメータレンズ13、ビームスプリッタ14及び対物レンズ15を通じてレジスト基板1のレジスト層にフォーカシングされて照射する構成を有する。また、この露光装置は、レジスト基板1からの反射光をビームスプリッタ14及び集光レンズ16を介して分割フォトディテクタ17上で結ぶ構成を有する。分割フォトディテクタ17は、レジスト基板1からの反射光を検出し、この検出結果から得られるフォーカス誤差信号18を生成し、フォーカスアクチュエータ19に送る。フォーカスアクチュエータ19は、対物レンズ15の高さ方向の位置制御を行うものである。ターンテーブル11には送り機構（図示は省略する。）が設けられており、レジ

スト基板 1 の露光位置を精度良く変えることができる。また、この露光装置においては、データ信号 2 0、反射光量信号 2 1、及びトラッキング誤差信号 2 2 とに基づいて、レーザ駆動回路 2 3 がビーム発生源 1 2 を制御しながら露光又はフォーカシングを行う。さらに、ターンテーブル 1 1 の中心軸にはスピンドルモータ制御系 2 4 が設けられ、光学系の半径位置と所望の線速度とに基づいて、最適なスピンドル回転数を設定しスピンドルモータの制御を行う。

従来の有機レジストからなるレジスト層に対する露光工程では、露光に用いる光源自身でレジスト層にフォーカシングをかけることは行われなかった。これは、有機レジストの露光に対する化学的性質の変化が連続的であるため、フォーカスに必要な程度の微弱光であっても、その光の照射によって有機材料からなるレジスト層に不要な露光が行われるためである。このため、有機レジストが感度を有しない波長の光源、例えば波長 6 3 3 n m の赤色の光源を別途用意し、その光でフォーカシングを行っていた。このように、従来の有機レジスト用の露光装置は、2 つの異なる波長の光源を用いるため、波長分離が可能な光学系を設けざるを得ないので光学系が非常に複雑となることや、そのコストが増加する等の欠点を有する。さらに、従来の有機レジスト用の露光装置では、対物レンズの高さ位置制御に用いられるフォーカス誤差信号の分解能が検出に用いる光源（例えば波長 6 3 3 n m）の波長に比例するために、露光に用いる光源で得られる分解能が得られず、精度が高く安定したフォーカシングを行えないといった問題を有する。

これに対して、無機レジストである本発明のレジスト材料は、第 3 図に露光に用いる光源の照射パワーと、露光部と未露光部とでのエッチング速度の差（コントラスト）との関係を示すように、露光に対する化学的性質の変化が極めて急峻である。すなわち、露光が開始される照射閾

- 値パワー P_0 未満の照射パワーに対しては、繰り返しの照射に対しても不要な露光が行われなため、 P_0 未満の照射パワーによって露光光源自身でフォーカシングをかけることが可能となる。したがって、本発明の光ディスク用原盤の製造方法では、波長分離を行う光学系が不要となり露光装置の低コスト化を達成するとともに、露光波長に相当する高精度なフォーカシングを実現して正確な微細加工を達成できる。また、無機レジストである本発明のレジスト材料では、照射閾値パワー P_0 未満の微弱光では露光されないため、通常の有機レジストを用いるプロセスで必要とされる室内照明の紫外光のカットも不要となる。
- 5 上述のように、照射閾値パワー P_0 未満の光を用いてフォーカシングをかけた後、所望の半径位置にターンテーブル 11 を移動させる。ここでは、対物レンズ 15 等の光学系の面内方向の位置を固定し、ターンテーブル 11 を移動させることによってレジスト基板 1 の露光位置を変えることとするが、勿論、レジスト基板 1 を載置したターンテーブル 11
- 10 を固定し光学系の位置を変えてもかまわない。
- そして、ビーム発生源 12 からレーザ光を照射すると同時にターンテーブル 11 を回転させて、レジスト層に対して露光を行う。この露光は、ターンテーブル 11 を回転させながら、レジスト基板 1 の半径方向にターンテーブル 11 を連続的に僅かな距離ずつ移動させることによって、
- 20 微細凹凸の潜像、すなわち記録用ディスクの場合はスパイラル状の案内溝を形成する。また、光ディスクの場合には、微細凹凸の潜像として情報データ用凹凸ピット及び案内溝の蛇行を形成する。また、磁気ハードディスク等の同心円状のトラックが用いられるディスクを作製する際には、ターンテーブル 11 又は光学系を連続的ではなくステップ的に送る
- 25 ことにより対応可能である。

上述のような設定により、情報データに応じてピット又は案内溝に対応した照射閾値パワー P_0 以上の所望のパワーの照射パルス又は連続光を、レジスト基板 1 の所望な位置から順次レジスト層に照射し、露光を行う。照射パルスの例を、第 4 A 図及び第 4 B 図に示し、連続光の例を
5 第 4 C 図に示す。

本発明の遷移金属の不完全酸化物からなるレジスト材料は、照射閾値パワー P_0 以上の紫外線又は可視光の照射によってその化学的性質が変化し、アルカリ又は酸に対するエッチング速度が露光部と未露光部とで異なる、いわゆる選択比を得ることができる。

10 このとき、照射パワーを低くする程短く且つ狭いピットの形成が可能であるが、極端に照射パワーを低くすると照射閾値パワーに近づくために安定したパターン形成が困難となる。このため、最適な照射パワーを適宜設定して露光する必要がある。

15 なお、本発明者らは、本発明のレジスト材料と、波長 660 nm の赤色半導体レーザ、波長 185 nm、254 nm、及び 405 nm 程度にピークを有する水銀ランプからの露光とを組み合わせることによって選択比が得られ、微細なピットパターンを形成可能であることを実際に確認した。

〔レジスト層現像工程〕

20 次に、このようにしてパターン露光されたレジスト基板 1 を現像することにより、所定の露光パターンに応じたピット又は案内溝の微細凹凸が形成されてなる光ディスク用のレジスト原盤が得られる。

現像処理としては、酸又はアルカリ等の液体によるウェットプロセスによって選択比を得ることが可能であり、使用目的、用途、装置設備等
25 によって適宜使い分けることが可能である。ウェットプロセスに用いられるアルカリ現像液としては水酸化テトラメチルアンモニウム溶液、K

OH、NaOH、 Na_2CO_3 等の無機アルカリ水溶液等を用いることができる。酸現像液としては、塩酸、硝酸、硫酸、燐酸等を用いることができる。また、本発明者らは、ウェットプロセスの他、プラズマ又は反応性イオンエッチング（Reactive Ion Etching :RIE）と呼ばれるドライプロセスによっても、ガス種及び複数のガスの混合比を調整することにより現像が可能であることを確認した。

ここで、露光感度の調整方法について説明する。例えば化学式 WO_3 で表される遷移金属の酸化物を組成割合 W_{1-x}O_x に換算した場合、 x は0.1より大、0.75未満の範囲内で良好な露光感度を得られる。このとき、 $x=0.1$ は、露光工程における大きな照射パワーを要したり、現像処理に長時間を有したりする等の不都合が発生する臨界値である。また、 x を0.4～0.7程度とすることで最も高い露光感度を得られる。

また、化学式 MoO_3 で表される遷移金属の酸化物を組成割合 $\text{Mo}_{1-x}\text{O}_x$ に換算した場合、 x は0.1より大、0.75未満の範囲内で良好な露光感度を得られる。このとき、 $x=0.1$ は、露光工程における大きな照射パワーを要したり、現像処理に長時間を有したりする等の不都合が発生する臨界値である。また、 x を0.4～0.7程度とすることで最も高い露光感度を得られる。

また、化学式 MoO で表される遷移金属の酸化物を組成割合 $\text{Mo}_{1-x}\text{O}_x$ に換算した場合、 x は0.1より大、0.5未満の範囲内で良好な露光感度を得られる。このとき、 $x=0.1$ は、露光工程における大きな照射パワーを要したり、現像処理に長時間を有したりする等の不都合が発生する臨界値である。

レジスト材料の露光感度が高い程、露光時の照射パワーを低減できる他、パルス幅又は線速度に対応する露光時間を短くできる等の利点を有

するが、逆に感度が高すぎるとフォーカス設定時に不要な露光を生じる、又はプロセス室照明環境により悪影響を受けるといった不都合が生じるため、用途によって最適な露光感度を適宜選択する。本発明のレジスト材料の露光感度の調整には、酸素含有量を増減することの他に、遷移金属の不完全酸化物に第2の遷移金属を添加することが有効である。例えば、 $W_{1-x}O_x$ にMoを添加することにより、露光感度を約30%程度改善することができる。

また、露光感度の調整は、レジスト材料の組成を変化させる他に、基板材料を選択することや、基板に露光前処理を施すことによっても可能である。実際に、石英、シリコン、ガラス、及びプラスチック（ポリカーボネート）を基板として用いた場合の、基板種類の違いによる露光感度の違いを調べたところ、基板の種類により露光感度が異なり、具体的にはシリコン、石英、ガラス、プラスチックの順に感度が高いことが確認された。この順序は、熱伝導率の順に対応しており、熱伝導率が小さい基板ほど露光感度が良好となる結果であった。これは、熱伝導率が小さい基板ほど、露光時の温度上昇が著しいため、温度上昇に伴ってレジスト材料の化学的性質が大きく変化するためと考えられる

露光前処理としては、基板とレジスト材料との間に中間層を形成する処理、熱処理、紫外線照射する処理などがある。

とくに、単結晶シリコンからなるシリコンウエハのように熱伝導率が高い基板を用いる場合には、中間層として熱伝導率の比較的低い層を基板上に形成することによって、露光感度を適切に改善することができる。中間層によって露光時のレジスト材料への熱の蓄積が改善されるためである。なお、その中間層を構成する熱伝導率の低いものとして、アモルファスシリコン、二酸化ケイ素（ SiO_2 ）、窒化シリコン（ Si

N)、アルミナ (Al_2O_3) などが適している。また、その中間層はスパッタリング法やその他の蒸着法によって形成すればよい。

また、石英基板上に厚さ $5\ \mu m$ の紫外線硬化樹脂をスピコートした後紫外線の照射により液状樹脂を硬化させた基板では、その露光感度が
5 未処理の石英基板に比べて改善していることが確認された。これも、紫外線硬化樹脂の熱伝導率がプラスチック程度に低いことから説明可能と考えられる。

また、熱処理、紫外線照射等の露光前処理によっても露光感度の改善が可能である。これらの露光前処理を施すことによって、不完全ではあ
10 るもののある程度本発明のレジスト材料の化学的性質が変化するためと考えられる。

上述のように、材料組成、現像条件、基板の選択等によって、種々の特性を有する遷移金属の不完全酸化物からなるレジストを機能させることが可能であるが、さらにレジスト材料としての応用範囲を拡大する観点から、2層レジスト法は極めて有効である。以下に、2層レジスト法の
15 概要を第5A図乃至第5D図を参照しながら説明する。

まず、本発明の遷移金属の不完全酸化物からなる第1のレジスト層30を堆積させる前に、第5A図に示すように基板31上にこの第1のレジスト層30を構成する遷移金属の不完全酸化物との間で非常に高い選択比が得られる材料を堆積させて第2のレジスト層32とする。
20

次に、第5B図に示すように、第1のレジスト層30に対して露光及び現像処理を施し、第1のレジスト層30をパターンニングする。

次に、第1のレジスト層30からなるパターンをマスクとして、第2のレジスト層32に選択比の高いエッチング条件でエッチングを行う。
25 これにより、第5C図に示すように、第1のレジスト層30のパターンを第2のレジスト層32に転写する。

最後に、第1のレジスト層30を除去することにより、第5D図に示すように第2のレジスト層32のパターニングが完了する。

なお、2層レジスト法に本発明を適用する場合には、例えば基板として石英を用い、第2のレジスト層としてCr等の遷移金属を用い、フロン系のガスを用いてRIE、プラズマエッチング等を行うことにより、
5 第1のレジスト層を構成する遷移金属の不完全酸化物と第2のレジスト層との間でほぼ無限大の選択比が得られる。

以上説明したように、本発明の光ディスク用原盤の製造方法では、先に述べた遷移金属の不完全酸化物からなるレジスト材料を用いるので、
10 無機レジストを用いながら、紫外線又は可視光と組み合わせて露光可能であるという利点を有する。これは、紫外線又は可視光に対して光学的に透明であるためにこれらを露光源として利用できず電子ビームやイオンビーム等の高価な露光装置が必要不可欠となる従来の無機レジストとは全く異なることである。

15 また、描画速度の速い紫外線又は可視光を使用可能であるので、電子ビームを用いる従来の無機レジストを用いた光ディスク用原盤の製造方法に比べて、露光に要する時間を大幅に短縮することができる。

また、遷移金属の不完全酸化物からなる無機レジスト材料を用いるので、露光部と未露光部との境界部のパターンが明瞭となり、高精度な微細加工を実現する。また、露光時に露光源そのものでフォーカシングを行うことができるので、高い分解能を得ることができる。
20

このように、本発明の光ディスク用原盤の製造方法は、微細なパターンを形成するにあたって、 $P = K \cdot \lambda / NA$ で表される関係のうち比例定数Kを低下させる手法であって、露光波長 λ を短波長化し対物レンズの開口数NAを大口径化して微細加工を実現する従来の手法とは異なり、
25 既存の露光装置を利用してさらなる微細化を進めることができる。

具体的には、本発明によれば比例定数 K を 0.8 未満とすることが可能であり、被加工物の最小微細加工周期 f を以下のように小さくすることができるのである。

$$f < 0.8 \lambda / NA$$

- 5 したがって、本発明によれば、既存の露光装置をそのまま利用することによって安価で、かつこれまで以上の極微細加工が実現された光ディスク用原盤の供給が可能である。

実施例

- 10 以下、本発明を適用した具体的な実施例について、実験結果に基づいて説明する。

<実施例 1>

実施例 1 では、レジスト材料として W の 3 価の不完全酸化物を用い、光ディスク用レジスト原盤を実際に作製した。

- 15 まず、十分に平滑化されたガラス基板上に、スパッタリング法により W の不完全酸化物からなるレジスト層を均一に成膜した。このとき、 W の単体からなるスパッタターゲットを用い、アルゴンと酸素との混合雰囲気中でスパッタリングを行い、酸素ガス濃度を変えて W の不完全酸化物の酸化度合いを制御した。

- 20 堆積したレジスト層をエネルギー分散型 X 線検出装置 (Energy Dispersive X-ray spectrometer: EDX) にて解析したところ、組成割合 $W_{1-x}O_x$ で表したときに $x = 0.63$ であった。また、レジスト層の膜厚は 40 nm とした。また、屈折率の波長依存性は、分光エリプソメトリック法により測定した。

- 25 レジスト層の成膜が終了したレジスト基板を、第 2 図に示す露光装置のターンテーブル上に載置した。そしてターンテーブルを所望の回転数で回転させながら照射閾値パワー未満のレーザを照射し、レジスト層に

フォーカスが合うようにアクチュエータにて対物レンズの高さ方向の位置を設定した。

次に、光学系を固定した状態で、ターンテーブルに設けられた送り機構により所望の半径位置にターンテーブルを移動させ、情報データに応じてピットに対応する照射パルスレジスト層に照射し、レジスト層を露光する。このとき、ターンテーブルを回転させたままレジスト基板の半径方向にターンテーブルを連続的に僅かな距離にて移動させながら、露光を行う。なお、露光波長を405 nmとし、露光光学系の開口数NAを0.95とした。また、露光時の線速度を2.5 m/sとし、照射
5
10 パワーを6.0 mWとした。

次に、露光の終了したレジスト基板を、アルカリ現像液によるウェットプロセスにより現像した。この現像工程では、レジスト基板を現像液に浸したまま、エッチングの均一性を向上させるために超音波を加えた状態で現像を行い、現像終了後には純水及びイソプロピルアルコールにより充分に洗浄し、エアブロー等で乾燥させてプロセスを終了した。アルカリ現像液としてはテトラメチルアンモニウム水酸化溶液を用い、現像時間は30分とした。
15

第6図に、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope :SEM）にて観察した現像後のレジストパターンを示す。
20 第6図では、ピット部分が露光部に対応し、未露光部のレジスト層に対して凹となっている。このように、Wの不完全酸化物からなるレジスト材料は、いわゆるポジティブタイプのレジストとなる。すなわち、Wの不完全酸化物からなるレジスト層において、未露光部のエッチング速度は、露光部のエッチング速度に比較して遅いため、未露光部のレジスト層は成膜後の膜厚を現像後も殆ど維持した。これに対して露光部のレジ
25

スト層はエッチングにより除去され、露光部においてはガラス基板の表面が露出することとなった。

5 なお、第6図に示す4つのピットのうち、最小のピットは、幅0.15 μm であり、長さ0.16 μm であった。このように、本発明のレジスト材料を用いた光ディスク用原盤の製造方法によって、従来の有機レジストで期待されるピット幅0.39 μm と比較して著しい解像度の向上が可能であるとわかる。また、第6図から、ピットのエッジが非常に明瞭なものとなっていることもわかる。

10 また、現像後のピットの幅及び長さは、露光光源の照射パワー及びパルス幅によって変動することがわかった。

<比較例1>

比較例1では、レジスト材料としてWの完全酸化物 WO_3 を用いて光ディスク用レジスト原盤の作製を試みた。

15 先ず、スパッタリング法により、ガラス基板上に、Wの完全酸化物からなるレジスト層を堆積した。堆積したレジスト層をEDXにて分析したところ、組成割合 W_{1-x}O_x で表したときに $x=0.75$ であった。なお、透過型電子線顕微鏡による電子線回折の解析結果より、 WO 不完全酸化物の露光前の結晶状態はアモルファスであることが確認されている。

20 このレジスト層を実施例1と同等又は十分に強い照射パワーで露光したが、1より大きな選択比が得られず、所望のピットパターンの形成ができなかった。つまり、Wの完全酸化物が露光源に対して光学的に透明であるため、吸収が小さく、レジスト材料の化学的変化を生じせしめるに至らないのである。

25 <実施例2>

実施例 2 では、レジスト材料として W の 3 価と Mo の 3 価との不完全酸化物を用いて第 1 図に示した製造工程に従って光ディスク用レジスト原盤を実際に作製し、最終的に光ディスクを作製した。以下、第 1 図を参照しながら実施内容を説明する。

- 5 先ず、シリコンウエハを基板 1 0 0 とし、その基板上に、スパッタリング法によりアモルファスシリコンからなる中間層 1 0 1 を 8 0 n m の膜厚で均一に成膜した。ついで、その上にスパッタリング法により W と Mo との不完全酸化物からなるレジスト層 1 0 2 を均一に成膜した（第 1 図（a））。このとき、W と Mo との不完全酸化物からなるスパッタ
- 10 ターゲットを用い、アルゴン雰囲気中でスパッタリングを行った。このとき、堆積したレジスト層を E D X にて解析したところ、成膜された W と Mo との不完全酸化物における W と Mo との比率は 8 0 : 2 0 であり、酸素の含有率は 6 0 a t . % であった。また、レジスト層の膜厚は 5 5 n m であった。なお、透過型電子線顕微鏡による電子線回折の解析結果
- 15 より、W M o O 不完全酸化物の露光前の結晶状態はアモルファスであることが確認されている。

レジスト層の露光工程以降は、露光条件以外は実施例 1 と同じ条件で処理を行い、光ディスク用レジスト原盤 1 0 3 を作製した（第 1 図（b）、（c））。実施例 2 における露光条件を以下に示す。

- 20 ・露光波長：4 0 5 n m
- ・露光光学系の開口数 N A ：0 . 9 5
- ・変調：1 7 P P
- ・ビット長：1 1 2 n m
- ・トラックピッチ：3 2 0 n m
- 25 ・露光時の線速度：4 . 9 2 m / s
- ・露光照射パワー：6 . 0 m W

・書込方式：相変化ディスクと同様な簡易書込み方式

第7図に、SEMにて観察した現像後の光ディスク用レジスト原盤のレジストパターンの一例を示す。WとMoとの不完全酸化物からなるレジスト材料はポジティブタイプのレジストとなり、第7図ではピット部分
5 部分が露光部に対応し、未露光部のレジスト層に対して凹となっている。また、形成されたピット長（径）は約130nmであり、片面25GBの高密度光ディスクに要求される最短ピット長170nm（0.17μm）以下を達成していることが確認された。さらに、レジストパターンとして、ピット列方向に300nmピッチ、トラック方向に320nm
10 ピッチの一定のピッチで同一形状のピットが形成されている様子が観察され、安定したピット形成が可能であることが確認された。

つぎに、電鍍法によってレジスト原盤の凹凸パターン面上に金属ニッケル膜を析出させ（第1図（d））、これをレジスト原盤から剥離させた後に所定の加工を施し、レジスト原盤の凹凸パターンが転写された成
15 型用スタンパ104を得た（第1図（e））。

その成型用スタンパを用いて射出成型法によって熱可塑性樹脂であるポリカーボネートからなる樹脂製ディスク基板105を成形した（第1図（f））。ついで、スタンパを剥離し（第1図（g））、その樹脂製ディスク基板の凹凸面にAl合金の反射膜106（第1図（h））と膜
20 厚0.1mmの保護膜107とを成膜することにより12cm径の光ディスクを得た（第1図（i））。なお、以上のレジスト原盤から光ディスクを得るまでの工程は従来公知の技術で製造した。

第8図に、SEMにて観察した上記光ディスク表面のピットパターンの一例を示す。ここでは、150nm長のピット、幅130nmの線状
25 のピットなどが実際の信号パターンに対応する状態でピットが形成されており、記録容量25GBの光ディスクとなっていることが確認された。

つぎに、上記光ディスクを以下の条件で読出し、そのRF信号をアイパターンとして得て、信号評価を行った。その結果を第9A図乃至第9C図に示す。

- ・トラッキングサーボ：プッシュプル法
- 5 ・変調：17PP
- ・ビット長：112nm
- ・トラックピッチ：320nm
- ・読出し線速度：4.92m/s
- ・読出し照射パワー：0.4mW
- 10 読出したままのアイパターン（第9A図）についてコンベンショナル・イコライゼーション処理を行なったアイパターン（第9B図）におけるジッタ値は8.0%、リミット・イコライゼーション処理を行なったアイパターン（第9C図）におけるジッタ値は4.6%と十分に低い値となっており、記録容量25GBのROMディスクとして実用上問題
- 15 のない良好な結果が得られた。

- なお、本発明で行なわれるレジスト層形成から現像までのフォトリソグラフィ技術は、DRAM (Dynamic Random Access Memory)、Flashメモリ、CPU (Central Processing Unit)、ASIC (Application Specific IC) 等の半導体デバイス、磁気ヘッド等の
- 20 磁気デバイス、液晶、EL (Electro Luminescence)、PDP (Plasma Display Panel) 等の表示デバイス、光記録媒体、光変調素子等の光デバイス、等の各種デバイスの作製に応用してもよい。

- 以上のように、本発明に係る光ディスク用原盤の製造方法では、レジスト層が紫外線又は可視光に対する吸収を示す遷移金属の不完全酸化物
- 25 からなるので、紫外線又は可視光を露光源とする既存の露光装置にて露光が可能である。また、本発明によれば、分子サイズの小さい遷移金属

の不完全酸化物をレジスト材料として用いるので、レジスト層の現像段階で良好なエッジパターンを得られ、高精度なパターンニングが可能となる。

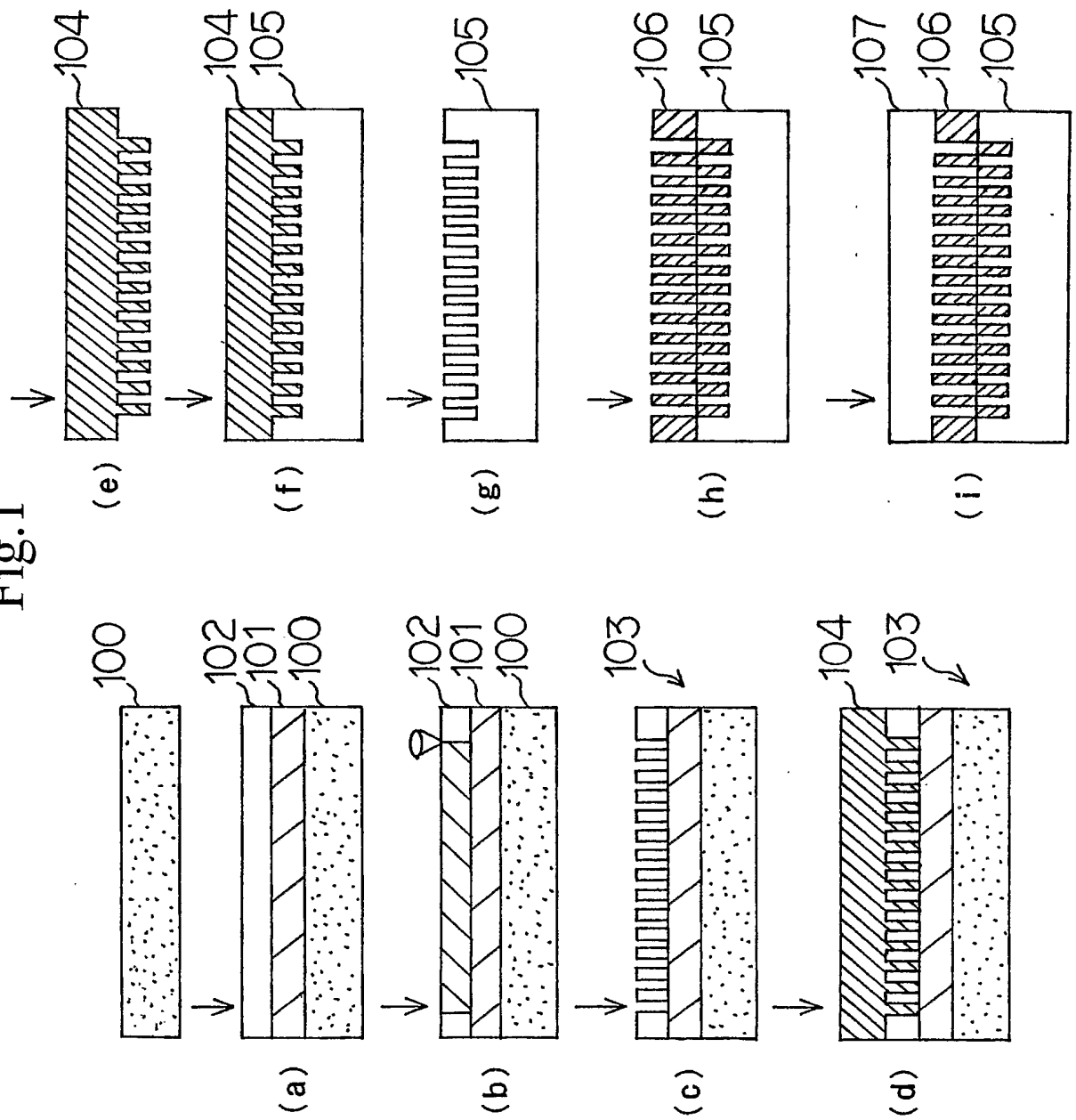
- したがって、このような光ディスク用原盤を用いた光ディスクの製造方法では、既存の露光装置を用いた製法によって、記憶容量 2.5 GB クラスの高容量の光ディスクを製造することができる。
- 5

請求の範囲

1. 遷移金属の不完全酸化物を含み、該不完全酸化物は、酸素の含有量が前記遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成の酸素含有量より小さいものであるようなレジスト材料よりなるレジスト層を基板上に成膜した後、該レジスト層を記録用信号パターンに対応させて選択的に露光し、現像して所定の凹凸パターンを形成することを特徴とする光ディスク用原盤の製造方法。
- 5 2. 前記レジスト材料が酸化物を含むアモルファス無機材料であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の光ディスク用原盤の製造方法。
- 10 3. 上記遷移金属は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Nb、Cu、Ni、Co、Mo、Ta、W、Zr、Ru、Agのうち少なくとも1つであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の光ディスク用原盤の製造方法。
- 15 4. 上記遷移金属はMo、Wのいずれか一方または両方であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の光ディスク用原盤の製造方法。
5. 上記遷移金属の不完全酸化物にはさらに遷移金属以外の他の元素が添加されていることを特徴とする請求の範囲第1項記載の光ディスク用原盤の製造方法。
- 20 6. 上記遷移金属以外の他の元素は、Al、C、B、Si、Geのうち少なくとも1つであることを特徴とする請求の範囲第5項記載の光ディスク用原盤の製造方法。
7. 紫外線又は可視光により露光することを特徴とする請求の範囲第1項記載の光ディスク用原盤の製造方法。
- 25 8. 上記紫外線又は可視光は、波長150nm～410nmであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の光ディスク用原盤の製造方法。

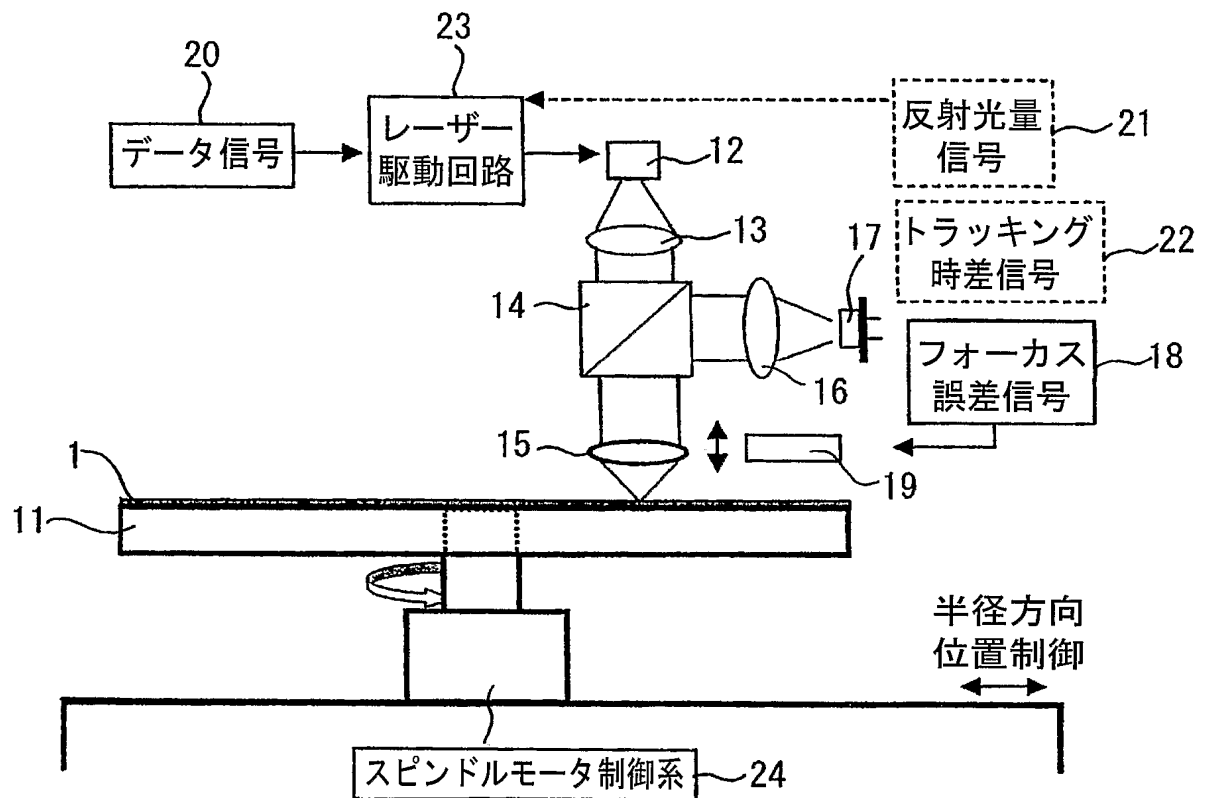
9. ガラス、プラスチック、シリコン、アルミナチタンカーバイド、ニッケルのうち少なくとも1種からなる基板上に上記レジスト層を形成することを特徴とする請求の範囲第1項記載の光ディスク用原盤の製造方法。
- 5 10. 前記基板と前記レジスト層との間に、基板よりも熱伝導率が小さい中間層を形成することを特徴とする請求の範囲第9項記載の光ディスク用原盤の製造方法。
11. 上記中間層は、アモルファスシリコン、二酸化ケイ素、窒化シリコン、アルミナのうち少なくとも1種からなる薄膜であることを特徴とする請求の範囲第10項記載の光ディスク用原盤の製造方法。
- 10 12. スパッタリング法又は蒸着法により上記レジスト層を形成することを特徴とする請求の範囲第1項記載の光ディスク用原盤の製造方法。
13. 遷移金属の不完全酸化物を含み、該不完全酸化物は、酸素の含有量が前記遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成の酸素含有量より小さいものであるようなレジスト材料よりなるレジスト層を基板上
- 15 より小さいものであるようなレジスト材料よりなるレジスト層を基板上に成膜した後、該レジスト層を記録用信号パターンに対応させて選択的に露光し、現像して所定の凹凸パターンが形成された原盤を用いて、その凹凸パターンが転写されたディスクを作製することを特徴とする光ディスクの製造方法。

Fig.1



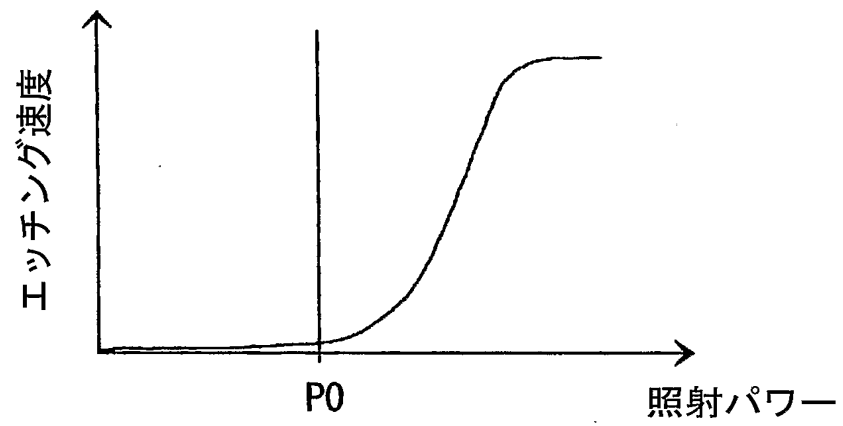
2/9

Fig.2



3/9

Fig.3



4/9

Fig.4A

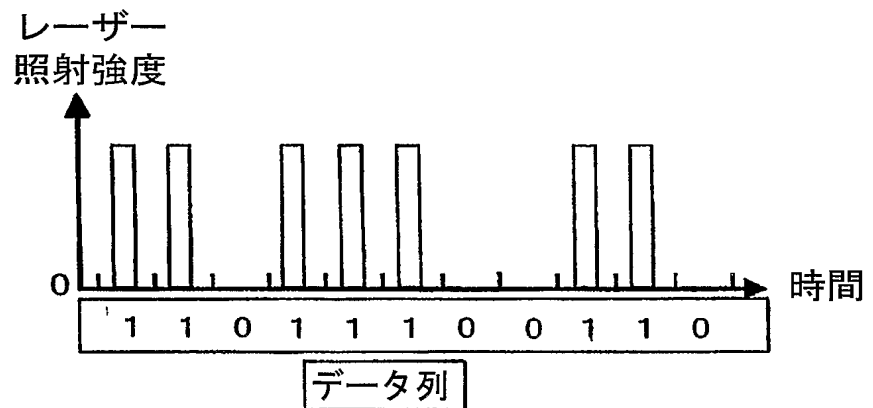


Fig.4B

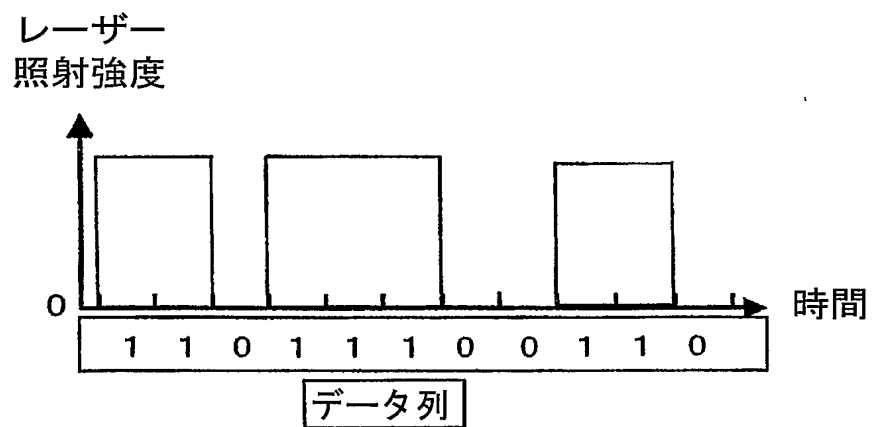
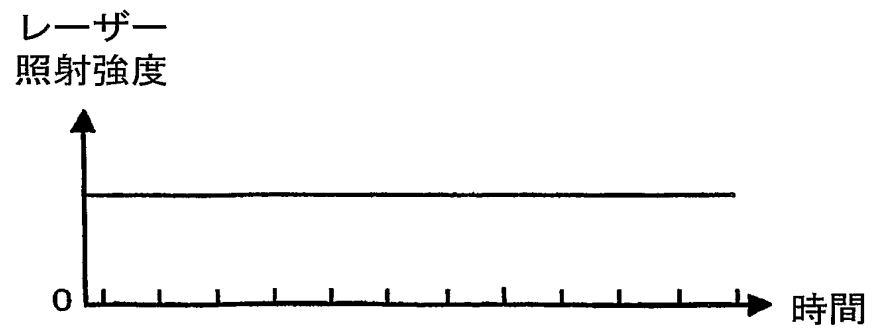


Fig.4C



5/9

Fig.5A

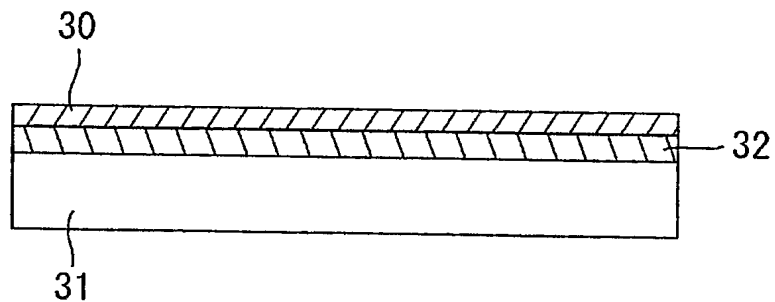


Fig.5B

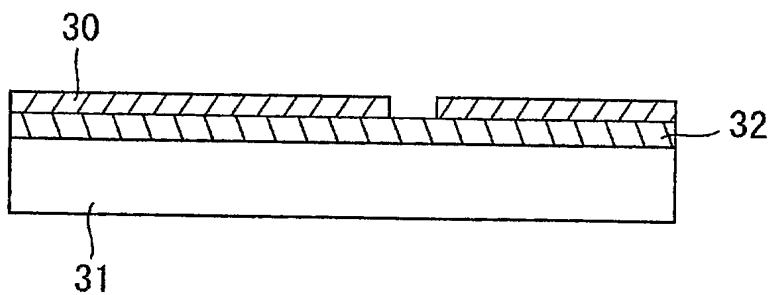


Fig.5C

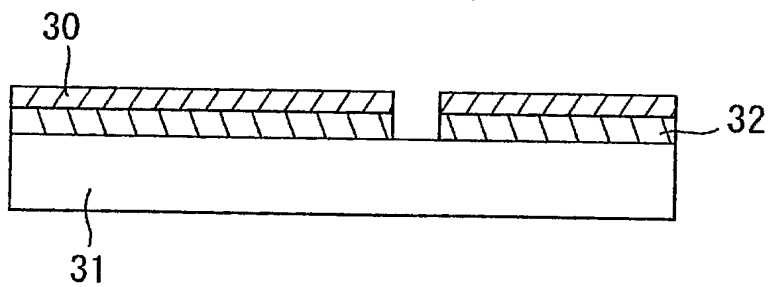
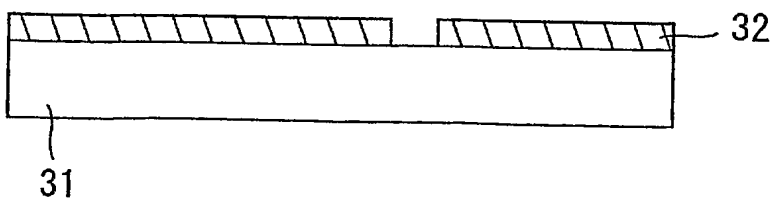


Fig.5D



6/9

Fig.6



7/9

Fig.7

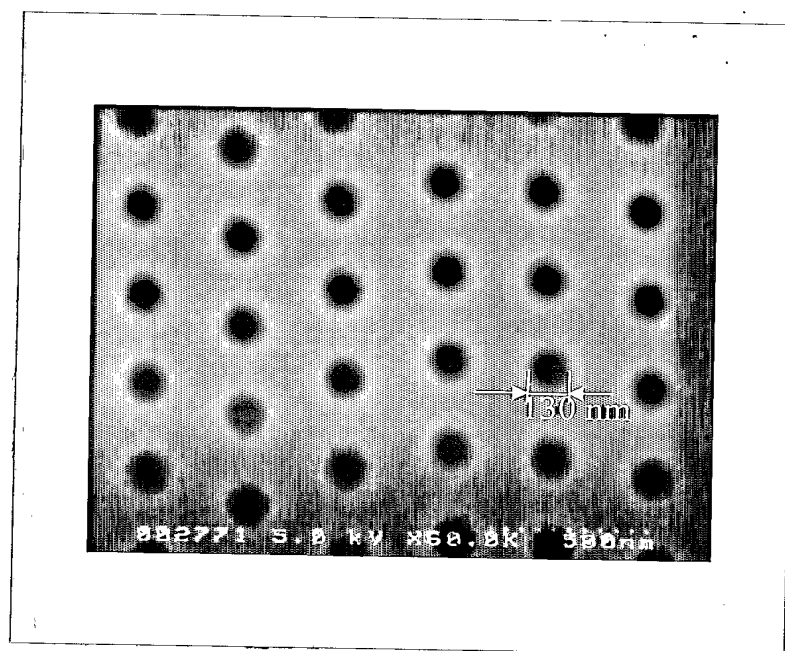
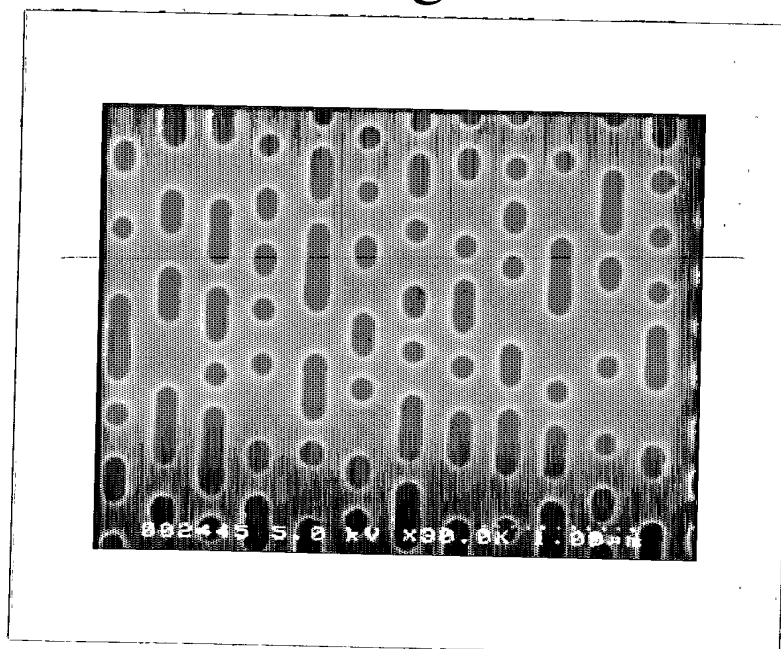


Fig.8



8/9

Fig.9A

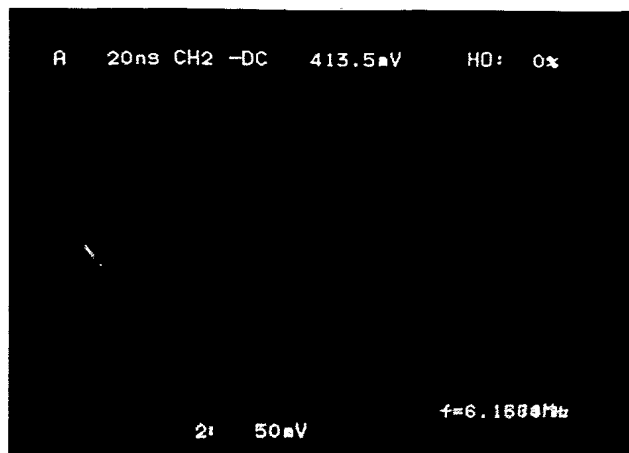


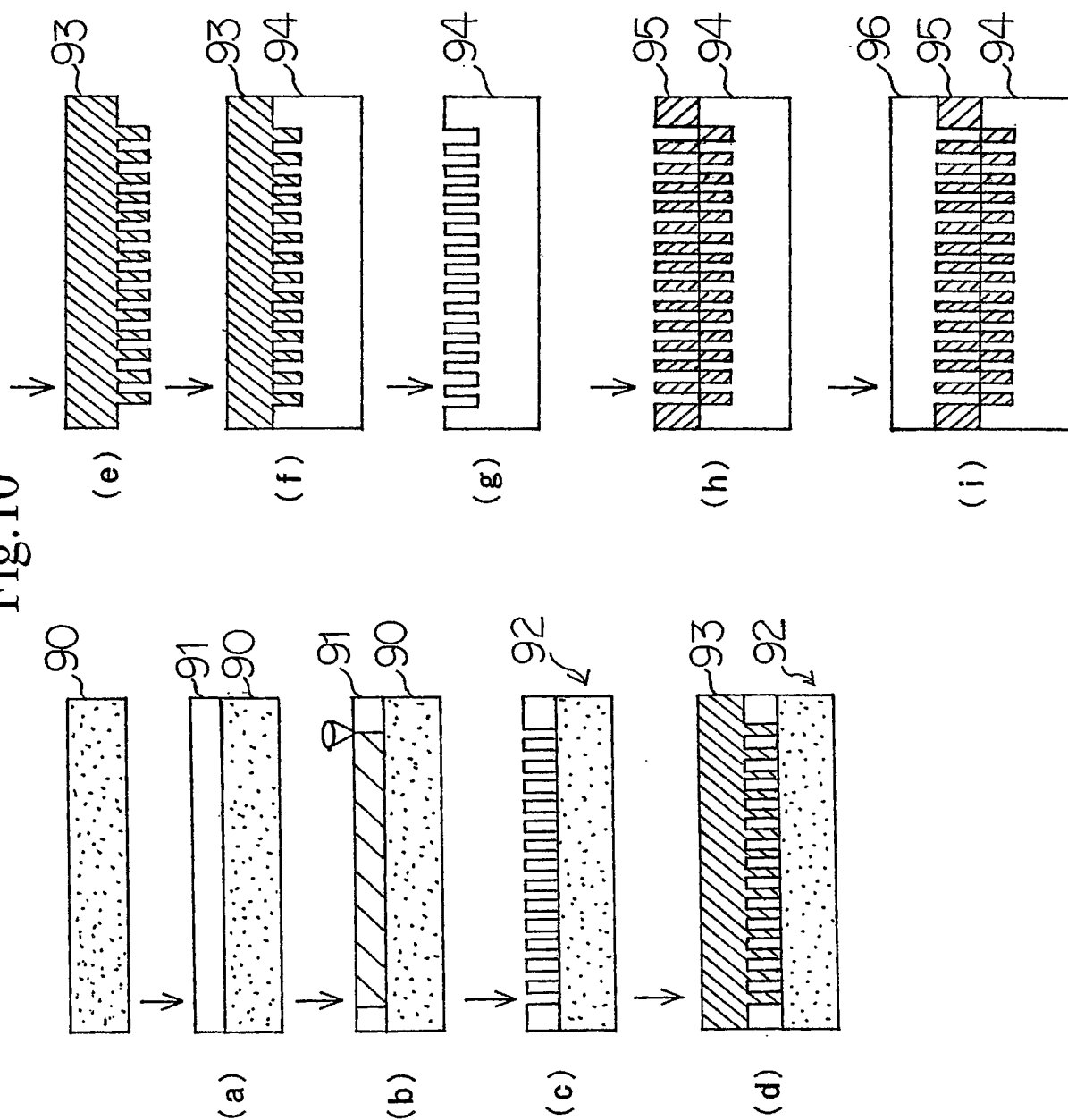
Fig.9B



Fig.9C



Fig.10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12236

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G11B7/26, G03F7/004

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G11B7/26, G03F7/004, G03F7/11, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 03-129349 A (New Japan Radio Co., Ltd.), 03 June, 1991 (03.06.91), (Family: none)	1-13
A	JP 56-125743 A (Konishiroku Shashin Kogyo Kabushiki Kaisha), 02 October, 1981 (02.10.81), (Family: none)	1-13
A	JP 55-17152 A (Fujitsu Ltd.), 06 February, 1980 (06.02.80), (Family: none)	1-13
A	JP 11-209558 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 03 August, 1999 (03.08.99), (Family: none)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
10 December, 2003 (10.12.03)

Date of mailing of the international search report
24 December, 2003 (24.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/12236

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 G11B7/26、G03F7/004

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 G11B7/26、G03F7/004、G03F7/11、H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 03-129349 A (新日本無線株式会社) 1991. 06. 03, (ファミリーなし)	1-13
A	JP 56-125743 A (小西六写真工業株式会社) 1981. 10. 02, (ファミリーなし)	1-13
A	JP 55-17152 A (富士通株式会社) 1980. 02. 06, (ファミリーなし)	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 12. 03

国際調査報告の発送日 24.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

日下 善之

5D

3045

電話番号 03-3581-1101 内線 3550

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-209558 A (大日本印刷株式会社) 1999. 08. 03, (ファミリーなし)	1-13

PUB-NO: WO2004034391A1
DOCUMENT-IDENTIFIER: WO 2004034391 A1
TITLE: METHOD OF PRODUCING OPTICAL
DISK-USE ORIGINAL AND METHOD
OF PRODUCING OPTICAL DISK
PUBN-DATE: April 22, 2004

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KOUCHIYAMA, AKIRA	JP
ARATANI, KATSUHISA	JP

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SONY CORP	JP
KOUCHIYAMA AKIRA	JP
ARATANI KATSUHISA	JP

APPL-NO: JP00312236
APPL-DATE: September 25, 2003

PRIORITY-DATA: JP2002297892A (October 10, 2002)

INT-CL (IPC): G11B007/26 , G03F007/004

ABSTRACT:

CHG DATE=20040504 STATUS=O>A method of
producing an optical disk-use original and a

method of producing an optical disk, capable of realizing the higher storage capacity of an optical disk by using an existing exposure system. The method of producing an optical disk is characterized by using an original formed with a specified uneven pattern that is formed by forming on a substrate a resist layer consisting of a resist material containing the imperfect oxide of a transition metal such as W and Mo, the imperfect oxide having an oxygen content smaller than that of a stoichiometric composition according to a valency capable of being possessed by the transition metal, and then by selectively exposing and developing the resist layer by a laser beam in conformity with a recording signal pattern, the uneven pattern then being transferred onto the optical disk.